

510, 111

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/084734 A1(51) 国際特許分類⁷:

B29C 49/18, 49/64

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/04337

(22) 国際出願日:

2003年4月4日 (04.04.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-103728 2002年4月5日 (05.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA,LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 廣田 宗久 (HIROTA,Norihisa) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 柴田 誠士 (SHIBATA,Satoshi) [JP/JP]; 〒240-0062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

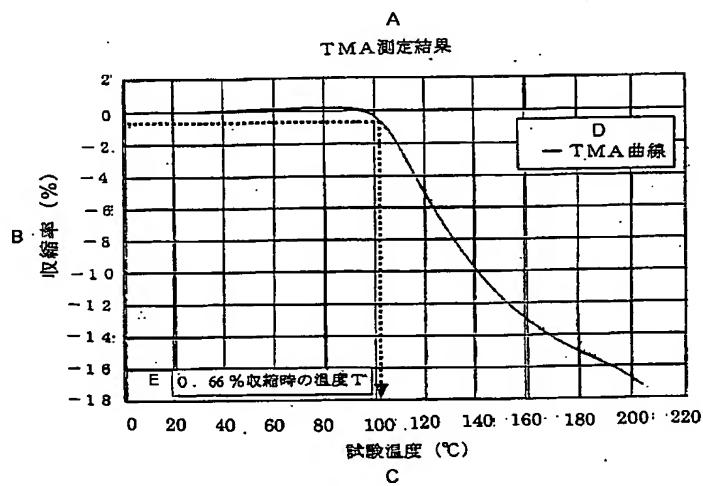
(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO,Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

/統葉有/

(54) Title: HEAT RESISTANT POLYESTER CONTAINER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 耐熱性ポリエスチル容器及びその製造方法



A...TMA MEASURING RESULTS
 B...SHRINKAGE FACTOR (%)
 C...TESTING TEMPERATURE (°C)
 D...TMA CURVE
 E...TEMPERATURE (T) AT 0.66% SHRINKAGE

(57) Abstract: A heat resistant polyester container comprising a body whose temperature (T) exhibited when the shrinkage factor of the formula: shrinkage factor (%) = (extent of shrinkage / gauge length) × 100 (1) (wherein the extent of shrinkage is measured by TMA under such conditions that no preliminary load is applied and the temperature rise rate from 30°C is 3°C/min with respect to a specimen cut from a body of polyester container so as to have a gauge length of 20 mm) is 0.66% is 120°C or higher. The polyester container is excellent in heat resistance, enables performing retort sterilization at high temperature after charging and sealing of food, beverages, etc., and exhibits such a high heat resistance that, even after the retort sterilization, the body of the container is not deformed.

/統葉有/

WO 03/084734 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

(57) 要約: 本発明は耐熱性ポリエスチル容器に関するものであり、ポリエスチル容器の胴部における下記式(1)収縮率(%) = (収縮量/標点間距離) × 100…(1)式中、収縮量は、ポリエスチル容器の胴部より標点間距離 20 mm を有するように切出した試験片について、予備荷重なし、30°Cより昇温レート 3°C/min の条件下で TMA により測定、で表される収縮率が 0.66%となる時の温度 T が 120°C 以上であることにより、耐熱性に優れ、食品、飲料等を充填・密封後に高温でレトルト殺菌処理を行うことが可能で、前記レトルト殺菌処理を行っても、容器の胴部の変形を生じない高耐熱性を有するポリエスチル容器を提供できる。

Rec'd PCT/PTO 104 OCT 2004

明細書

耐熱性ポリエスチル容器及びその製造方法

技術分野

本発明は、ポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル樹脂から成るプリフォームを二軸延伸ブロー成形することによって得られる耐熱性ポリエスチル容器及びその製造方法に関し、特に内容物の充填密封後にレトルト殺菌を行うポリエスチル容器に関するものである。

技術背景

ポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル樹脂から成るプリフォームを、ガラス転移点 (T_g) 以上で熱結晶化温度以下に加熱した後、二軸延伸ブロー成形を行って広口の瓶状、或いはボトル状としたポリエスチル容器は、透明性、耐衝撃性、ガスバリヤー性等に優れ、各種の食品、調味料、飲料等に広く採用されている。

一般にポリエスチル容器に耐熱性を付与するためには、ポリエスチル樹脂からなるプリフォームの口部を適宜加熱することによって結晶化し、二軸延伸ブロー成形により結晶化し、更に前記二次延伸ブロー成形により生じる歪みを除去するために結晶化温度以上の温度でヒートセットを行っているが、得られたポリエスチル容器は 70°C 以上の温度条件下におかれた場合、熱収縮によって著しく変形してしまう。

また、より一層の耐熱性をポリエスチル容器に付与するため、ポリエスチル樹脂からなるプリフォームの口部を適宜加熱することによって結晶化し、前記プリフォームを一次ブロー金型により二軸延伸ブロー成形して一次中間成形品とし、シュリンク・オープンで十分加熱して高結晶化して二次中間成形品とし、この二次中間成形品を二次ブロー金型で二軸延伸ブロー成形する方法が提案されている（例えば特公平7-67732号）。

この方法は、一次ブロー成形によって二軸延伸ブロー成形された一次中間成形

品を加熱して二次中間成形品を強制的に収縮成形し、この二次中間成形品をほとんど延伸変形させることなく瓶状にブロー成形を行うものである。

しかしながら、耐熱性ポリエステル容器の胴部には、殺菌時の熱による膨張、或いは殺菌後の減圧による変形を防止するために減圧吸収用パネル（ミラー部）等の減圧吸収構造、補強ビード、リブ等の補強構造といった種々の構造を形成する必要があるが、前述した特公平7-67732号に提案されている二次中間成形品をほとんど延伸変形させることなくボトル状にブロー成形を行う方法では、ポリエステル容器の胴部に前記減圧吸収パネル、補強ビード等を形成することは不可能である。

特に、ベビーフード等の食品、ミルク入りコーヒー等の飲料を内容物とし、充填後に100°C以上、特に120°Cで20乃至50分といった高温でレトルト殺菌を行う必要のあるポリエステル容器においては、減圧吸収パネル、補強ビード等を形成することはできない。

また、上記方法では、二次中間成形品と最終容器が同一、或いはほぼ同一の大きさであるため、二次中間成形品を二次金型で二軸延伸ブロー成形する際に、二次ブロー金型で二次中間成形品の表面を挟んでしまう、所謂型バサミを生じ易いという問題もある。

一方、本出願人は、ポリエステル容器において、前述した高温でのレトルト殺菌時における底部の変形、白化に着目し、少なくとも容器の底部がDSC曲線上で150°C以上、融解開始点以下に吸熱ピークを有するポリエステル容器とその製造方法を提案したが（特開2001-150522号）、この方法においてもレトルト殺菌時における胴部の変形という問題が残されていた。

発明の開示

本発明は、耐熱性に優れ、食品、飲料等を充填・密封後に高温でレトルト殺菌処理を行うことが可能で、前記レトルト殺菌処理を行っても、容器の胴部の変形を生じない高耐熱性を有するポリエステル容器及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明によれば、ポリエステル容器であって、該ポリエステル容器の胴部にお

ける下記式（1）で表される収縮率が0.66%となる時の温度Tが120°C以上であることを特徴とする耐熱性ポリエステル容器、

$$\text{収縮率（%）} = (\text{収縮量} / \text{標点間距離}) \times 100 \cdots (1)$$

式中、収縮量は、ポリエステル容器の胴部より標点間距離20mmを有するよう切出した試験片について、予備荷重なし、30°Cより昇温レート3°C/m inの条件下でTMAにより測定、
が提供される。

本発明のポリエステル容器は、胴部に減圧吸収パネルを有し、前記収縮率と温度Tが、該減圧吸収パネル間の柱部における値であることが好ましい。

本発明によればまた、ポリエステル樹脂から成るプリフォームを一次金型で二軸延伸ブロー成形して一次中間成形品とし、前記一次中間成形品を加熱収縮させて二次中間成形品とした後、前記二次中間成形品を150乃至210°Cに加熱した二次金型によって、下記式（2）で表わされる胴部の厚み減少率が5%以上となるように二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットすることを特徴とする耐熱性ポリエステル容器の製造方法、

$$\text{厚み減少率（%）} = \{ (t_1 - t_2) / t_2 \} \times 100 \cdots (2)$$

式中、 t_1 は二次中間成形品の胴部の肉厚、 t_2 は成形品たるポリエステル容器の胴部の肉厚をそれぞれ表す、
が提供される。

本発明のポリエステル容器の製造方法では、得られるポリエステル容器が胴部に減圧吸収パネルを有し、前記厚み減少率が、胴部に形成された減圧吸収パネル間の柱部における値であることが好ましい。

本発明の耐熱性ポリエステル容器において、上記収縮率及び温度Tは、熱収縮させた二次中間成形品を二次金型により二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットして得られた、ポリエステル容器の胴部を、図4に示すように標点間距離20mmとなるように試験片を切り出し、予備荷重なし、30°Cから昇温レート3°C/m inの条件下で熱機械分析(thermomechanical analysis、単にTMAという)を行った結果(図5)から、収縮率を上記式（1）としたとき、0.66%収縮時の温度と定義したものである。

特に、上記収縮率とその時の温度 T は、胴部に形成された減圧吸収パネル間の柱部における値であることが好ましい。この減圧吸収パネル間の柱部は、減圧吸収パネル部に比して耐熱性に劣る箇所であることから、その部位で測定することにより本発明の耐熱性ポリエステル容器の優位性が明瞭に現れる。

上記収縮率が 0.66% となる時の温度 T が 120°C 以上であると、ポリエステル容器の容積収縮率を低くでき、例えば、2% 以下に抑制することが可能となる。すなわち、前記収縮率が 0.66% 収縮時の温度 T が 120°C 以上であれば、熱収縮させた二次中間成形品の胴部が、二次ブロー成形の際二次金型で充分に二軸延伸され、且つヒートセットされていることを示し、従来のポリエステル容器に比較して耐熱性が大幅に向上する。そのため、容器内にベビーフード等の食品、ミルク入りコーヒー等の飲料を充填した後に、100°C 以上、特に 120°C という高温で 20 乃至 50 分間のレトルト殺菌処理を行うことが可能となる。

これに対し、上記収縮率が 0.66% となるときの温度 T が 120°C 未満であると、耐熱性に劣り、上述したような高温でのレトルト殺菌に充分に耐えることが困難になるのである。

尚、収縮率が 0.66% のときを基準としたのは、耐熱性ポリエステル容器において、容器として実用に供することができる最大の収縮が、収縮率 0.66% 付近であり、高温レトルト殺菌の温度である 120°C よりも高い温度でもこの収縮率よりも低い収縮率であれば優れた耐熱性を有することが明らかとなる。

また本発明の耐熱性ポリエステル容器の製造方法においては、上記胴部の厚み減少率が 5% 未満となると、得られるポリエステル容器が上述した収縮率が 0.66% となる時の温度 T が 120°C 未満となり耐熱性に劣るようになると共に、前述したようなブロー成形時の型バサミや、しわの発生といった成形不良が生じ、30% を超えると二次ブロー成形時に破裂や取り出し後の変形といった問題が生じる。

また、前記厚み減少率において、ポリエステル容器の胴部の肉厚 t_2 を、胴部に形成された減圧吸収パネル間の柱部における値とすることが好ましい。この減圧吸収パネル間の柱部は、減圧吸収パネル部に比して厚肉であり、この部位で測定することにより本発明の耐熱性ポリエステル容器の製造方法の優位性が明瞭に

現れる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の耐熱性ポリエスチル容器の一例を示す側面図である。

図2は、本発明の耐熱性ポリエスチル容器の他の一例を示す側面図である。

図3は、本発明の耐熱性ポリエスチル容器の製造方法を説明するための図である。

図4は、TMAにより収縮率を測定するために用いる試験片を示す図である。

図5は、TMA測定の結果を示すTMA曲線を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[ポリエスチル容器]

本発明の耐熱性ポリエスチル容器は、胴部における前記式(1)で表される収縮率が0.66%となる時の温度Tが120°C以上であることを特徴とするものである。

本発明の耐熱性ポリエスチル容器は、これに限定されるものではないが、図1に示すような広口タイプの瓶状容器や、図2示すようなボトル状容器とすることができる。

図1に示す広口のポリエスチル容器1は、広口の口部2、肩部3、胴部4及び底部5から成り、前記胴部には減圧吸収パネル6が形成されている。口部2が熱処理により結晶化され、肩部3、胴部4と底部5が、後述する二次金型によりヒートセットされたポリエスチル容器であり、前述した胴部4の減圧吸収パネル部6の間における柱部7の収縮率が0.66%となる時の温度Tが120°C以上になっている。

また図2に示す本発明のポリエスチル容器2はボトル状で、口部22、肩部23、上胴部24a、下胴部24b、底部25から成り、前記下胴部24bには減圧吸収パネル部26と柱部27が、また、前記上胴部24aと下胴部24bの境界部分には補強凹ビード28が形成されている。図2に示す容器においても減圧吸収パネル部26の間の柱部27における、収縮率が0.66%となる時の温

度Tが120°C以上になっている。

本発明のポリエステル容器を構成する材料としては、二軸延伸ブロー成形及び結晶化可能なポリエステル樹脂であれば任意のものを使用でき、エチレンテレフタレートトレート系熱可塑性ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、或いはこれらのポリエステル類とポリオレフィン、ポリカーボネートやアリレート樹脂等のブレンド物を使用することができる。本発明のポリエステル容器に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に70モル%以上、特に80モル%以上をエチレンテレフタレート単位で占めるものであり、ガラス転移点(T_g)が50乃至90°C、特に55°C乃至80°Cで、融点(T_m)が200乃至275°C、特に220乃至270°Cである熱可塑性ポリエステル樹脂が好適である。

このような熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合体ポリエステルも使用できる。

テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸の1種又は2種以上の組合せが挙げられる。

また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

また、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルに、ガラス転移点の比較的高い、例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、或いはポリアリレート等を5乃至25%程度ブレンドした複合材を用いることができ、それにより高温時の材料強度を高めることもできる。さらに、ポリエチレンテレフタレートと前記ガラス転移点の比較的高い材料を積層化して用いることもできる。また、前記したポリエステル樹脂には、必要に応じて滑剤、改質剤、顔料、紫外

線吸収剤等を配合しても良い。

本発明で用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足りる分子量を有するべきであり、用途に応じて射出グレード或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度 (IV) は、一般的に 0.6 乃至 1.4 dL/g、特に 0.63 乃至 1.3 dL/g の範囲にあるものが好ましい。

本発明のポリエステル容器は、前述したポリエステル樹脂の単層で構成することもできるが、内外層を構成するポリエステル樹脂層の中間層にガスバリヤー層を形成した多層構成としても良い。

ガスバリヤー層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂等が挙げられる。

特に好ましいガスバリヤー樹脂としては、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル% であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96 モル% 以上、特に 99 モル% 以上となるようにケン化して得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が挙げられる。

他の好ましいガスバリヤー性樹脂としては、炭素数 100 個当たりアミド基の数が 5 乃至 50 個、特に 6 乃至 20 個の範囲にあるポリアミド類、; 例えば、ナイロン 6、ナイロン 6,6、ナイロン 6/6,6 共重合体、メタキシリレンアジパミド (MXD6)、ナイロン 6,10、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等が挙げられる。

本発明のポリエステル容器を、ポリエステル樹脂から成る単層で構成する場合には、ポリエステル樹脂に、酸化可能有機成分及びコバルト等の遷移金属触媒を配合し、酸化可能有機成分の遷移金属触媒の酸化による酸素捕集機能を付与してもよい。酸化有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが挙げられる。

また、前述したようにポリエステル樹脂を内外層とし、中間層をガスバリヤー層とした多層構造において、ガスバリヤー層を構成する樹脂自体に酸素吸収性を有するものを採用して、ガスバリヤー層に酸素吸収性を付加しても良い。このよ

うな樹脂としては、例えば樹脂の酸化反応を利用したものが挙げられ、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリプロピレン、エチレン・酸化炭素共重合体等の酸化性の有機材料と、6-ナイロン、12-ナイロン、メタキシリレンジアミン(MX)ナイロンのようなポリアミド類に、酸化触媒としてコバルト、ロジウム、銅等の遷移金属を含む有機酸塩類や、ベンゾフェン、アセトフェン、クロロケトン類の様な光増感剤を加えたものが使用できる。これらの酸化吸収材料を使用した場合は、紫外線、電子線のような高エネルギー線を照射することによって、一層の効果を発現させることもできる。

また、ガスバリヤー層を構成する前記ガスバリヤー性樹脂に酸化可能な有機成分を含有させて、ガスバリヤー層の酸化劣化によるガスバリヤー性の低下を生じることなく酸素吸収性を発現しても良い。このような酸化有機成分としては、ポリエンから誘導されるポリエン系重合体が好ましく、カルボン酸、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、不飽和カルボン酸の無水物等が挙げられ、遷移金属触媒としてはコバルトが好ましい。

また、ガスバリヤー層を構成する前記ガスバリヤー性樹脂に還元性を有する金属粉、例えば、還元性鉄粉、還元性亜鉛、還元性錫粉、金属低位酸化物、還元性金属化合物の一種又は二種以上を組み合わせたものを主成分としたもの等が挙げられ、これらは必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、さらに活性炭、活性アルミナのような助剤とも組み合わせて使用することができる。或いは、多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物、例えば、多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂等が挙げられる。これらの酸素吸収剤は、透明、或いは半透明を確保するため、一般に平均粒径10μm以下、特に5μm以下が好ましい。

前記ガスバリヤー層樹脂、酸素吸収性樹脂、酸素吸収材料には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、金属石鹼やワックス等の滑剤、改質剤を配合できる。

さらに、前記多層構成とする際に、各樹脂層間に、必要により接着剤、或いは接着剤層を介在させることもできる。

[ポリエスチル容器の製造方法]

本発明の耐熱性ポリエスチル容器の製造方法は、前述した通り、ポリエスチル樹脂から成るプリフォームを一次金型で二軸延伸ブロー成形して一次中間成形品とし、前記一次中間成形品を加熱収縮させて二次中間成形品とした後、前記二次中間成形品を150乃至210°Cに加熱した二次金型によって、前記式(2)で表わされる胴部の厚み減少率が5%以上となるように二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットすることを特徴とするものである。

図3は、図1に示した本発明の耐熱性ポリエスチル容器の製造方法を説明するための図であり、すなわち、図3に示すように、本発明の耐熱性ポリエスチル容器1は、ポリエスチル樹脂から成るプリフォーム10の口部を適宜加熱手段により結晶化させて前記口部に耐熱性を付与し、前記プリフォームをガラス転移点(T_g)以上の温度、例えば、95乃至115°Cに加熱し、一次金型によって二軸延伸ブロー成形して一次中間成形品11とし(一次ブロー工程)、前記一次中間成形品11を加熱して熱収縮させることにより、前記二軸延伸ブロー成形により生じた歪みを除去した二次中間成形品12とした(加熱収縮工程)後、前記二次中間成形品12を150乃至210°Cに加熱した二次金型によって、前記式(2)で表わされる胴部の厚み減少率が5%以上、好ましくは5乃至30%となるように二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットを行うこと(二次ブロー・ヒートセット工程)により得ることができる。尚、図3に示す具体例では、胴部に減圧吸収パネル部6及び柱部7が形成されており、前記式(2)で表される厚み減少率は、柱部7における値であることが好適である。

前記一次ブロー工程における一次金型の温度は、成形によって得られる一次中間成形品の胴部と底部に対応する部分の温度が同一の場合は、室温乃至250°Cであることが好ましく、金型温度が250°Cを越えると材料の溶解が生じ、離型不良が生じる。

また、成形によって得られる一次中間成形品の胴部と底部に対応する部分の一次金型の温度を相違させることが、首部より胴部にかけての収縮を安定化する点で好ましい。その場合、胴部に対応する部分の温度は70°C乃至250°Cが好ましく、70°C未満であると、加熱不充分のため充分に収縮安定性を得ることが

不可能となり、250°Cを越えると材料の溶解が生じ、離型不良が生じる。一方、底部に対応する部分の温度は室温乃至250°Cが好ましく、250°Cを越えると材料の溶解が生じ、離型不良が生じる。

尚、一次ブロー工程における延伸倍率は、一般に縦方向に1.5乃至5倍、横方向に1乃至4倍、面積倍率で3乃至20倍の範囲にあることが好ましく、特に図1に示すような広口のポリエステル容器で、縦方向に2乃至4倍、横方向に1乃至3.5倍、面積倍率で4乃至20倍の範囲にあることが好ましく、図3に示すようなボトル状のポリエステル容器で縦方向に2.5乃至4倍、横方向に1乃至4倍、面積倍率で4乃至13倍の範囲にあることが好ましい。

また、前記加熱収縮工程における加熱条件は、表面の平均温度が100°C乃至250°Cになるようにコントロールするのが好ましく、平均温度が100°C未満であると、二次金型における延伸ブロー時に充分に賦形できなくなり、250°Cを越えると、材料の溶解が生じ、二次ブローでの破裂や、熱結晶化による白化の原因となる。

更に、前記二次ブロー・ヒートセット工程における二次金型の温度は、成形される二次中間成形品の胴部と底部に対応する部分の温度はそれぞれ150°C乃至210°Cであることが好ましく、150°C未満であると、成形応力が十分に緩和されないために、目標とする耐熱性を得ることができなくなり、210°Cを越えると、離型不良が生じ、取り出し時の変形や外観不良につながる。

また必要に応じて、二次金型からポリエステル容器の取り出し時の変形を防止するため、20乃至25°Cのエアーで0.5秒乃至3秒のクーリングブローを行う。

尚、二次ブロー工程における延伸倍率は、一般に縦方向に1乃至1.2倍、横方向に1.05乃至1.3倍、面積倍率で1.05乃至1.3倍の範囲にあることが好ましく、特に図1に示すような広口のポリエステル容器で、縦方向に1乃至1.1倍、横方向に1.05乃至1.2倍、面積倍率で1.05乃至1.15倍の範囲にあることが好ましく、図3に示すようなボトル状のポリエステル容器で縦方向に1乃至1.1倍、横方向に1.05乃至1.25倍、面積倍率で1.05乃至1.2倍の範囲にあることが好ましい。

また、二次ブロー金型内におけるヒートセットは、一般に1乃至5秒の範囲で

行うことが好ましい。

ポリエステル樹脂から成るプリフォームを一次金型で二軸延伸ブロー成形、加熱処理による熱収縮、二次金型による二軸延伸ブロー成形するにあたって、前記一次金型、加熱処理による熱収縮、二次金型による温度制御は種々提案されているが、本発明においては、ベビーフード等の食品、ミルク入りコーヒー等の飲料を充填した後に100°C以上、特に120°Cで20乃至50分といった高温でレトルト殺菌処理を行っても胴部が変形しない高耐熱性ポリエステル容器とするため、特に、熱収縮させた二次中間成形品を二次金型で二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットする際に、前記式(2)で表される厚み減少率が5%以上、好ましくは5%乃至30%となるように、上述した一次ブロー工程及び二次ブロー工程における延伸倍率、並びにシュリンク・オープンにおける加熱収縮時間を調整することが必要である。

本発明のポリエステル容器の製造方法においては、従来公知の射出成形機を用いて射出用プリフォーム金型の形状に対応したプリフォームを製造する。

また、多層構成の場合は、共射出成形機を用いて、内外層をポリエステル樹脂とし、内外層の間に少なくとも一層の中間層、或いはそれ以上の中間層を挿入し、射出用プリフォーム金型の形状に対応した多層プリフォームを製造することもできる。また、多段射出機により、まず、第一次金型でポリエステル樹脂から成る第一次プリフォームを射出形成し、次いで前記第一次プリフォームを第二次金型に移してその表面に中間層を構成する樹脂を射出して二次プリフォームとし、さらに、前記二次プリフォームを第三次金型に移してその表面にポリエステル樹脂を射出して外層を形成して多層プリフォームを製造することもできる。

さらに、圧縮成形によってプリフォームを製造することもでき、この場合、溶融樹脂塊を実質上温度低下なしに雌型に供給すると共に雄型で圧縮成形する。また、多層の場合は、内外層を構成する溶融樹脂塊中に中間層樹脂を設け、この溶融樹脂塊を実質上温度低下なしに雌型に供給すると共に雄型で圧縮成形する。

尚、このようにして得られたプリフォームの口頸部に耐熱性を与えるため、プリフォーム段階で前記口頸部を熱処理により結晶化し白化させる。

また、二軸延伸ブロー成形後に二延伸部分の口頸部を結晶化し白化させても良

い。

実施例

[実施例 1]

ポリエチレンテレフタレート樹脂から成るプリフォームの口部を適宜手段により結晶化（白化）させた後、プリフォームをガラス転移点以上の115°Cに加熱し、胴部および底部に対応する部分とも160°Cに加熱した一次金型で、延伸倍率が縦2.8倍、横2.8倍、面積7.8倍の二軸延伸ブロー成形を行い、最終のポリエスチル容器よりも大きい胴径100mm、高さ100mmの横断面形状が円形の一次中間成形とした。

次に、前記一次中間成形品をオーブン加熱して、表面温度が平均180°Cとなるように加熱して熱収縮させて、胴部の肉厚（ t_1 ）0.5mm（首下から45mmの位置）、胴径65mm、高さ90mmの横断面形状が円形の二次中間成形品とした。

次いで、この二次中間成形品を、少なくとも胴部4に対応する部分の温度が150°Cの二次金型で縦1.01倍、横1.04倍、面積1.05倍の二軸延伸ブロー成形を行い、口部2を除く肩部3、胴部及び底部を3秒間のヒートセットを行い、減圧吸収パネル部6を有し、前記パネル部6の間における柱部7の肉厚（ t_2 ）0.45mm（首下から45mmの位置）（厚み減少率=（ $t_1 - t_2$ ）/ t_2 × 100 = 5%）、胴径70mm、高さ95mmの図1に示すような広口の耐熱性ポリエスチル容器とした。

さらに、二次金型からポリエスチル容器を取り出す際に、容器内に25°Cのエアーを1秒間ブローするクーリングブローを行った。

[実施例 2]

実施例1において、二次金型の温度を160°C、二軸延伸ブロー成形における延伸倍率を、縦1.1倍、横1.18倍、面積1.3倍とした以外は、実施例1と同様のポリエスチル容器を作製した。

[実施例 3]

ポリエチレンテレフタレート樹脂から成るプリフォームの口部を適宜手段により結晶化（白化）させた後、プリフォームをガラス転移点以上の105°Cに加熱

し、胴部に対応する部分を130°Cに、底部に対応する部分を90°Cに加熱した一次金型で、延伸倍率が縦2.8倍、横3.5倍、面積9.8倍の二軸延伸ブロー成形を行い、最終のポリエステル容器よりも大きい胴径85mm、高さ210mmの横断面形状が円形の一次中間成形とした。

次に、前記一次中間成形品をオーブン加熱して、表面温度が平均180°Cとなるように加熱して熱収縮させて、胴部の肉厚(t_1)0.48mm(首下から80mmの位置)、胴径56mm、高さ158mmの横断面形状が円形の二次中間成形品とした。

次いで、この二次中間成形品を、少なくとも胴部24a、24bに対応する部分の温度が180°Cの二次金型で縦1.03倍、横1.17倍、面積1.2倍の二軸延伸ブロー成形を行い、口部22を除く肩部23、胴部24及び底部25を2秒間のヒートセットを行い、減圧吸収パネル部26を有し、前記パネル部26の間の柱部37における肉厚(t_2)0.38mm(首下から80mmの位置)(厚み減少率= $(t_1 - t_2) / t_2 \times 100 = 20\%$)、胴径70mm、高さ165mmの図3に示すようなボトル状の耐熱性ポリエステル容器を成形した。

さらに、二次金型からポリエステル容器を取り出す際に、容器内に25°Cのエアーを0.8秒間ブローするクーリングブローを行った。

[実施例4]

実施例3において、二次金型の温度を210°C、二軸延伸ブロー成形における延伸倍率を、縦1.1倍、横1.09倍、面積1.1倍とした以外は、実施例3と同様のポリエステル容器を作製した。

[比較例1]

実施例1において、二次金型の温度を130°C、二軸延伸ブロー成形における延伸倍率を、縦1倍、横1.02倍、面積1.02倍とした以外は、実施例1と同様のポリエステル容器を作製した。

[比較例2]

実施例3において、二次金型の温度を140°C、二軸延伸ブロー成形における延伸倍率を、縦1.01倍、横1.02倍、面積1.03倍とした以外は、実施例1と同様のポリエステル容器を作製した。

(評価)

[収縮率]

ポリエステル容器の胴部における減圧吸収パネル部間の柱部より標点間距離 20 mm、幅 3 mm の図 4 に示す試験片を切り出し、TMA 測定を行った。

測定器として動的粘弾性測定装置 (Seiko Instruments Inc, DMS-6100) を用い、試験片への予備荷重 0 (N)、昇温条件は 3 °C / min として TMA 測定を行った。

図 5 に示すように、X 軸を試験片温度 (°C)、Y 軸を試験片の収縮率とし、30 °C の収縮率を 0 % とし、収縮量 / 標点間距離から求め、前記収縮率が 0.66 % となる時の温度 T を確認した。

その結果を表 1 に示す。

[耐熱性]

ポリエステル容器に、25 °C でミルク入りコーヒーを充填し、ポリプロピレンから成るプラスチック製螺子キャップで密封した後、120 °C で 30 分間レトルト殺菌した時の容器の収縮率を表 1 に示す。

表 1

二次金型 の温度 (°C)	二次金型の延伸倍率 (縦×横=面積)	肉 減 少 率 (%)	厚 率 (%)	評 価		
				収縮率0.66% となる時の温度T (°C)	耐 熱 性 (容積収縮率%)	成形性 ペネル・柱部等
実施例 1 150°C	1. 01 × 1. 04 = 1. 05	5%	128. 1	1. 8	良好	
実施例 2 160°C	1. 1 × 1. 18 = 1. 3	30%	123. 7	2	良好	
実施例 3 180°C	1. 03 × 1. 17 = 1. 2	20%	150. 3	1. 5	良好	
実施例 4 210°C	1. 01 × 1. 09 = 1. 1	10%	201. 8	0. 8	良好	
比較例 1 130°C	1 × 1. 02 = 1. 02	2%	102. 3	9. 6	減圧吸収ペネル部 の成形不良及び型 バサミが生じた	
比較例 2 140°C	1. 01 × 1. 02 = 1. 03	3%	116. 8	3. 9	減圧吸収ペネル部 の成形不良及び型 バサミが生じた	

産業上の利用の可能性

本発明の耐熱性ポリエステル容器は、耐熱性に優れ、食品、飲料等を充填・密封後に高温でレトルト殺菌処理を行うことが可能であり、特に、ベビーフード等の食品、ミルク入りコーヒー等の飲料を内容物とし、充填後に100°C以上、特に120°Cで20乃至50分といった高温でレトルト殺菌を行う必要のある内容物に好適に用いることができる。

また、本発明の耐熱性ポリエステル容器の製造方法によれば、従来のポリエス

テル容器に比較して、耐熱性が大幅に向上したポリエステル容器を容易に製造す

ることができる。

請求の範囲

1. ポリエステル容器であつて、該ポリエステル容器の胴部における下記式(1)で表される収縮率が0.66%となる時の温度Tが120°C以上であることを特徴とする耐熱性ポリエステル容器。

$$\text{収縮率 (\%)} = (\text{収縮量} / \text{標点間距離}) \times 100 \cdots (1)$$

式中、収縮量は、ポリエステル容器の胴部より標点間距離20mmを有するように切出した試験片について、予備荷重なし、30°Cより昇温レート3°C/minの条件下でTMAにより測定、

2. 前記ポリエステル容器が胴部に減圧吸収パネルを有し、前記収縮率と温度Tが、該減圧吸収パネル間の柱部における値であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性ポリエステル容器。

3. ポリエステル樹脂から成るプリフォームを一次金型で二軸延伸ブロー成形して一次中間成形品とし、前記一次中間成形品を加熱収縮させて二次中間成形品とした後、前記二次中間成形品を150乃至210°Cに加熱した二次金型によって、下記式(2)で表わされる胴部の厚み減少率が5%以上となるように二軸延伸ブロー成形すると共にヒートセットすることを特徴とする耐熱性ポリエステル容器の製造方法。

$$\text{厚み減少率 (\%)} = \{ (t_1 - t_2) / t_2 \} \times 100 \cdots (2)$$

式中、 t_1 は二次中間成形品の胴部の肉厚、 t_2 は成形品たるポリエステル容器の胴部の肉厚をそれぞれ表す。

4. 前記ポリエステル容器が胴部に減圧吸収パネルを有し、前記厚み減少率が、胴部に形成された減圧吸収パネル間の柱部における値であることを特徴とする請求項3に記載の耐熱性ポリエステル容器の製造方法。

1 / 3

図 1

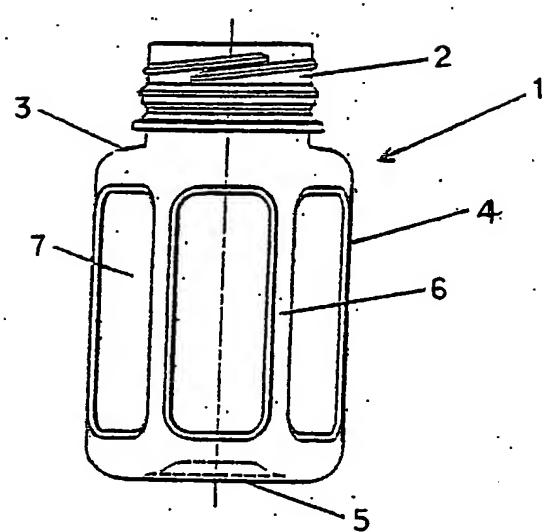
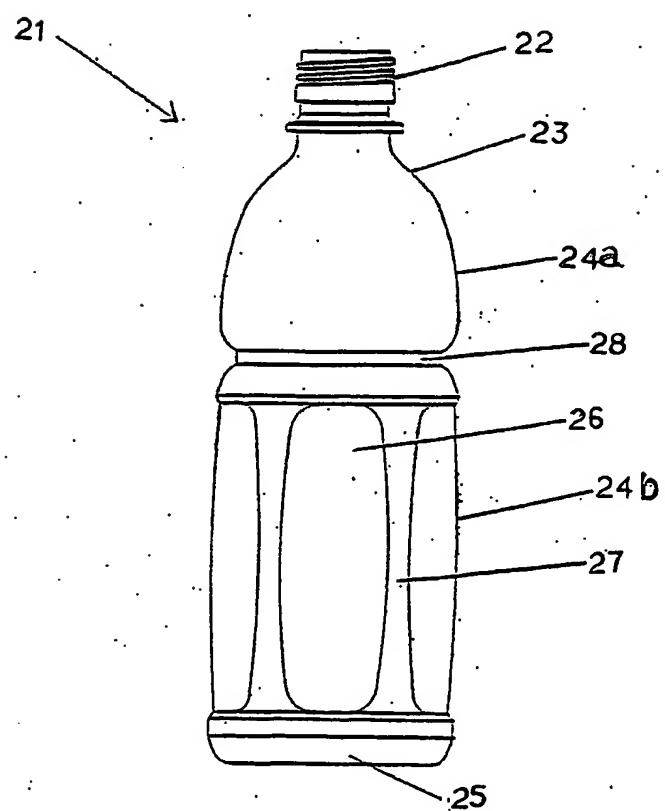


図 2



訂正された用紙(規則91)

2 / 3

図 3

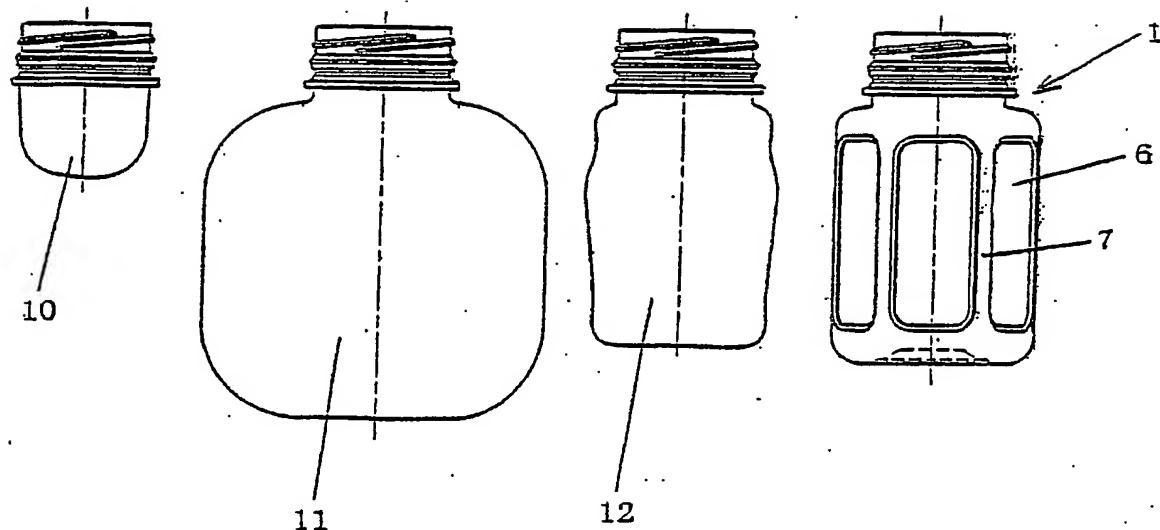
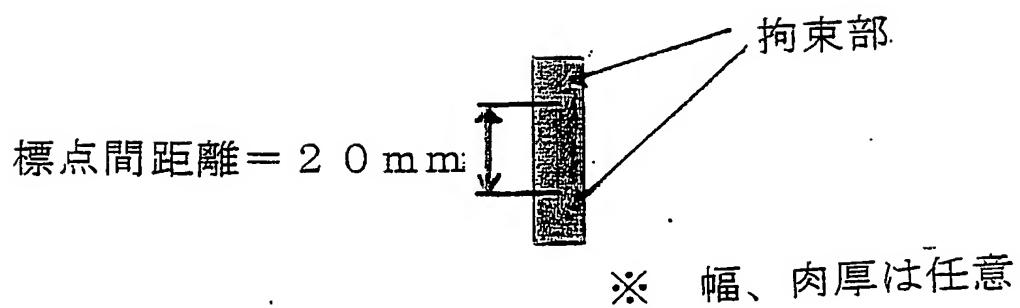


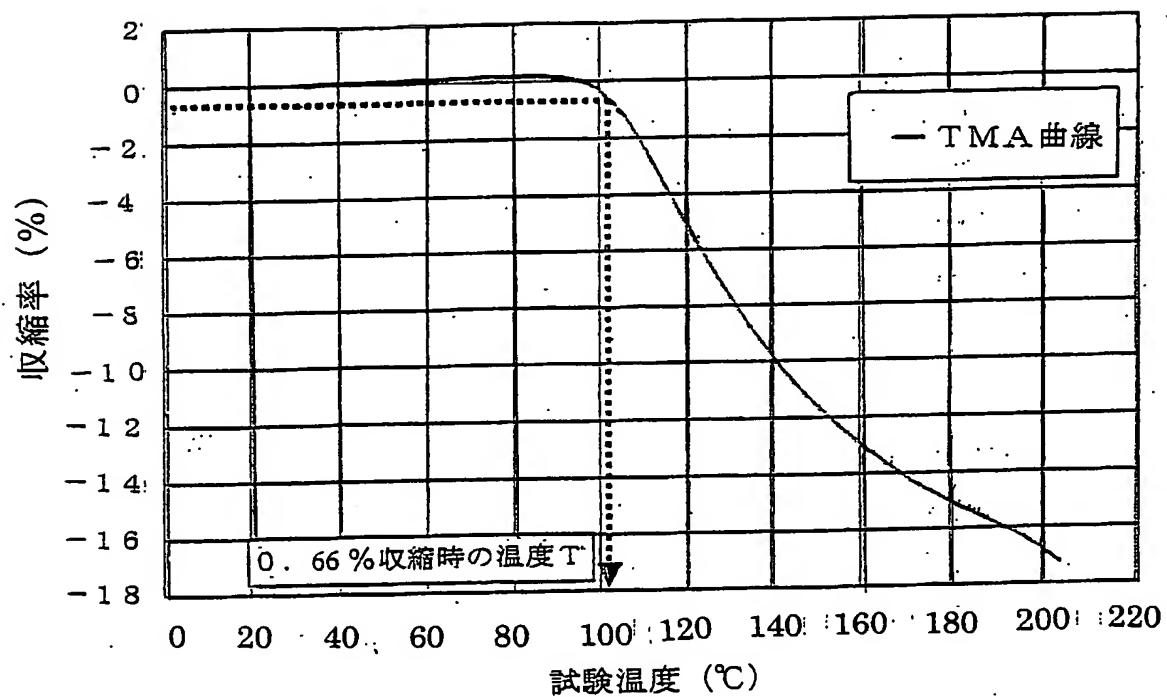
図 4



3 / 3

図 5

TMA測定結果



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.